

Rec'd PCT/PTO 18 JAN 2005

10/502388  
PCT/JP03/00604

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 2月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-035277

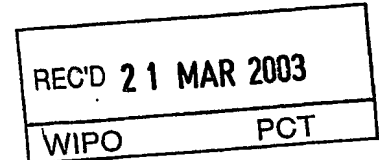
[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-035277 ]

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社



BEST AVAILABLE COPY

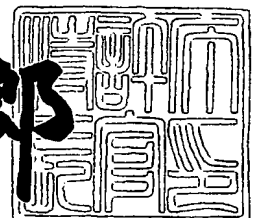
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 4日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3013078

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-40230

【提出日】 平成14年 2月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01  
C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小川 学

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

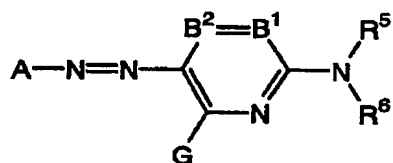
【発明の名称】 インクジェット記録用インクの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（1）で表される少なくとも 1 種の染料を、媒体中に溶解及び／又は分散してなるインクジェット記録用インクの製造方法において、少なくとも音波振動を加える工程を有することを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法。

一般式（1）

【化 1】



一般式（1）において、Aは5員複素環基を表す。

B<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>は各々=C R<sup>1</sup>−、−C R<sup>2</sup>=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=C R<sup>1</sup>−または−C R<sup>2</sup>=を表す。R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

G、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、ア

ルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

$R^1$ と $R^5$ 、あるいは $R^5$ と $R^6$ が結合して5～6員環を形成しても良い。

【請求項2】 媒体が水もしくは水と水混和性有機溶剤との混合溶剤である、請求項1に記載のインクジェット記録用インクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、品質が高い画像の形成が可能で、保存性に優れ、しかも吐出安定性が高いインクジェット記録用インクの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピュータの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは

、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光堅牢性に優れた着色剤が強く望まれている。

既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているが、未だに全ての要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス (C. I. ) 番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。

#### 【0004】

一方で、インクジェット記録用インク溶媒中に溶存気体が多量に存在すると、インク噴射時の急激な圧力変化によって溶存気体が気泡となり、そのために吐出安定性が低下することが知られている。そこで従来より、インク製造時にインクを加熱あるいは減圧して溶存気体を除去する等の対応策がとられて来たが、まだ十分では無い。

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、吐出安定性が高く、色相が確保され、かつ耐候性に優れ、画質面での欠点がないインクジェット記録用インクを提供することができる製造方法を提供することである。

#### 【0005】

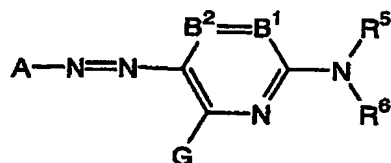
#### 【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、下記1)～2)によって達成された。

1) 下記一般式(1)で表される少なくとも1種の染料を、媒体中に溶解及び／又は分散してなるインクジェット記録用インクの製造方法において、少なくとも音波振動を加える工程を有することを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法。

一般式(1)

## 【化 2】



一般式（１）において、Ａは５員複素環基を表す。

$B^1$ および $B^2$ は各々 $=CR^1-$ 、 $-CR^2=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR^1-$ または $-CR^2=$ を表す。 $R^5$ および $R^6$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

$G$ 、 $R^1$ および $R^2$ は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

$R^1$ と $R^5$ 、あるいは $R^5$ と $R^6$ が結合して５～６員環を形成しても良い。

２）媒体が水もしくは水と水混和性有機溶剤との混合溶剤である、請求項１に記載のインクジェット記録用インクの製造方法。

【0006】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において使用する染料は、芳香族含窒素 6 員複素環をカップリング成分と有するアゾ染料であり、一般式 (1) で表される。

一般式 (1) において、A は 5 員複素環基を表す。

$B^1$  および  $B^2$  は各々  $=CR^1-$ 、 $-CR^2=$  を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が  $=CR^1-$  または  $-CR^2=$  を表す。 $R^5$  および  $R^6$  は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

G、 $R^1$  および  $R^2$  は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

$R^1$  と  $R^5$ 、あるいは  $R^5$  と  $R^6$  が結合して 5 ～ 6 員環を形成しても良い。

## 【0007】

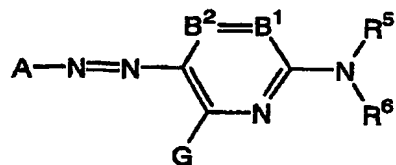
一般式 (1) の染料について更に詳細に説明する。

一般式 (1)

## 【0008】



## 【化 3】



## 【0009】

一般式 (I) において、A は 5 員複素環基を表す。複素環のヘテロ原子の例には、N、O、および S を挙げることができる。好ましくは含窒素 5 員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。A の好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げる事ができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式 (a) から (f) で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

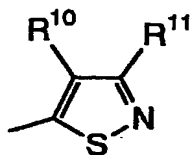
## 【0010】

## 【化 4】

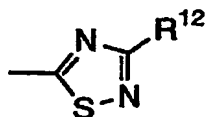
一般式(a)



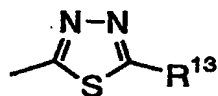
(b)



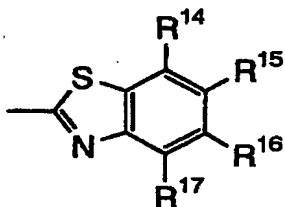
(c)



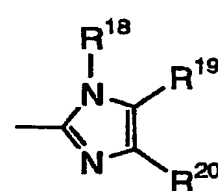
(d)



(e)



(f)



## 【0011】

上記一般式 (a) から (f) において、R<sup>7</sup> から R<sup>20</sup> は一般式 (1) における G、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> と同じ置換基を表す。

一般式 (a) から (f) のうち、好ましいのは一般式 (a)、(b) で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式 (a) で表されるピラゾール環である。

一般式 (1) において、B<sup>1</sup> および B<sup>2</sup> は各々 =CR<sup>1</sup>- および -CR<sup>2</sup>= を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が =CR<sup>1</sup>- または -CR<sup>2</sup>= を表すが、各々 =CR<sup>1</sup>-、-CR<sup>2</sup>= を表すものがより好ましい。

R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

$R^5$ 、 $R^6$ は好ましくは、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基を挙げる事ができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。ただし、 $R^5$ および $R^6$ が同時に水素原子であることはない。

【0012】

G、 $R^1$ および $R^2$ は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

Gとしては水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アミノ基（好ましくは、アニリノ基）、アシルアミノ基が最も好ましい。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

## 【0013】

$R^1$ 、 $R^2$ として好ましいものは、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げる事ができる。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

$R^1$ と $R^5$ 、あるいは $R^5$ と $R^6$ が結合して5～6員環を形成しても良い。

Aが置換基を有する場合、または $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ またはGの置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G、 $R^1$ 、 $R^2$ で挙げた置換基を挙げる事ができる。

本発明に用いる染料が水溶性染料である場合には、A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、G上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシ基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシ基、スルホ基が好ましい。カルボキシ基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

## 【0014】

本明細書において使用される用語（置換基）について説明する。これら用語は一般式（1）及び後述の一般式（1a）における異なる符号間であっても共通である。

## 【0015】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

## 【0016】

脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。本明細書で、「置換アルキル基」等に用いる「置換」とは、「アルキル基

」等に存在する水素原子が上記G、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>で挙げた置換基等で置換されていることを示す。

脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

#### 【0017】

芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6から16がさらに好ましい。

芳香族基の例には、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、o-クロロフェニル基およびm-（3-スルホプロピルアミノ）フェニル基が含まれる。

#### 【0018】

複素環基には、置換複素環基が含まれる。複素環基は、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。前記複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましい。前記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。前記複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

#### 【0019】

カルバモイル基には、置換カルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、

アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

## 【 0 0 2 0 】

アルコキシカルボニル基には、置換アルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が 2 ～ 2 0 のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

## 【 0 0 2 1 】

アリールオキシカルボニル基には、置換アリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が 7 ～ 2 0 のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

## 【 0 0 2 2 】

複素環オキシカルボニル基には、置換複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が 2 ～ 2 0 の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

アシル基には、置換アシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が 1 ～ 2 0 のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

## 【 0 0 2 3 】

アルコキシ基には、置換アルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が 1 ～ 2 0 のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および 3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

## 【0024】

アリールオキシ基には、置換アリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

## 【0025】

複素環オキシ基には、置換複素環オキシ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

## 【0026】

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

## 【0027】

アシルオキシ基には、置換アシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

## 【0028】

カルバモイルオキシ基には、置換カルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

## 【0029】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換アルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アルコキシカルボニルオキシ基

の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

#### 【 0 0 3 0 】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換アリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

#### 【 0 0 3 1 】

アミノ基には、置換アミノ基が含まれる。該置換基としてはアルキル基、アリール基または複素環基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基には、置換アルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

アリールアミノ基には、置換アリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

複素環アミノ基には、置換複素環アミノ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環アミノ基としては、炭素数2～20個の複素環アミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

#### 【 0 0 3 2 】

アシルアミノ基には、置換アシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。



## 【0033】

ウレイド基には、置換ウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

## 【0034】

スルファモイルアミノ基には、置換スルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

## 【0035】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換アルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

## 【0036】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換アリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

## 【0037】

アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基には、置換アルキルスルホニルアミノ基及び置換アリールスルホニルアミノ基が含まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のアルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニル-メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルア

ミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0038】

複素環スルホニルアミノ基には、置換複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チエニルスルホニルアミノ基、3-ピリジルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0039】

アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基には、置換アルキルチオ基、置換アリールチオ基及び置換複素環チオ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0040】

アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基には、置換アルキルスルホニル基および置換アリールスルホニル基が含まれる。アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基をあげる事ができる。

【0041】

複素環スルホニル基には、置換複素環スルホニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルホニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニル基の例には、2-チエニルスルホニル基、3-ピリジルスルホニル基が含まれる。

アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基には、置換アルキルスルフィニル基および置換アリールスルフィニル基が含まれる。アルキルスルフィ

ニル基およびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基をあげる事ができる。

## 【0042】

複素環スルフィニル基には、置換複素環スルフィニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルフィニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジルスルフィニル基が含まれる。

## 【0043】

スルファモイル基には、置換スルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

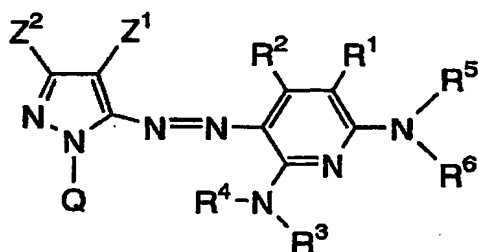
## 【0044】

本発明において、特に好ましい構造は、下記一般式(1a)で表されるものである。

一般式(1a)

## 【0045】

【化5】



## 【0046】

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$ および $R^6$ は一般式(1)と同義である。

$R^3$ および $R^4$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも水素原子、芳香族基、複素環基、アシル

基、アルキルスルホニル基もしくはアリースルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

## 【 0 0 4 7 】

$Z^1$  はハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.20 以上の電子吸引性基を表す。 $Z^1$  は  $\sigma_p$  値が 0.30 以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45 以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60 以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0 を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数 2～20 のアシル基、炭素数 2～20 のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6～20 のアリースルホニル基、炭素数 1～20 のカルバモイル基及び炭素数 1～20 のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数 1～20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6～20 のアリースルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

$Z^2$  は水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。 $Z^2$  は好ましくは脂肪族基であり、更に好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基である。

Q は水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。中でも Q は 5～8 員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。前記 5～8 員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子または炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられる。

## 【 0 0 4 8 】

一般式(1a)で説明した各置換基の水素原子は置換されていても良い。該置換基としては、一般式(1)で説明した置換基、G、 $R^1$ 、 $R^2$ で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には $\sigma_p$ 値と $\sigma_m$ 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 $\sigma_p$ により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(1a)の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく $\sigma_p$ 値を使用する。本発明において、 $\sigma_p$ 値をこのような意味で使用する。

#### 【0049】

ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基))を例として挙げることもできる。

ハメット $\sigma_p$ 値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、*n*-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N,N*-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン

化アルキル基（例えば、トリフロロメチル）を挙げることができる。

ハメット置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.30 以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル）、ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチルオキシ）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ）、スルホニルオキシ基（例えばメチルスルホニルオキシ基）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ）、2つ以上の  $\sigma_p$  値が 0.15 以上の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2, 4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル）、およびヘテロ環（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンゾイミダゾリル）を挙げることができる。

$\sigma_p$  値が 0.20 以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

#### 【0050】

前記一般式（1）で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、 $R^5$  および  $R^6$  として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 $R^5$  および  $R^6$  が共に水素原子であることは無い。

G として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

A のうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

$B^1$  および  $B^2$  がそれぞれ  $=CR^1-$ 、 $-CR^2=$  であり、 $R^1$ 、 $R^2$  は各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さ

らに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシル基、シアノ基、カルバモイル基である。

【 0 0 5 1 】

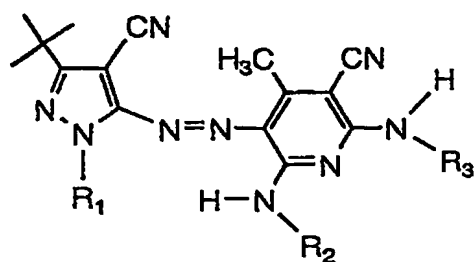
尚、前記一般式（１）で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも１つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【 0 0 5 2 】

前記一般式（１）で表されるアゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

【表 1】

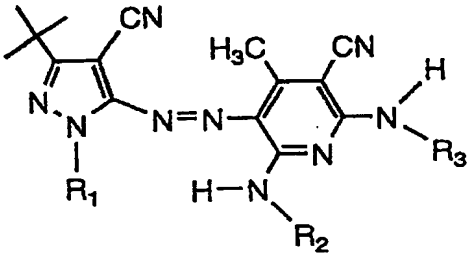
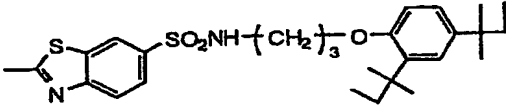
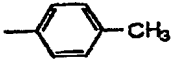
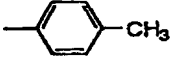
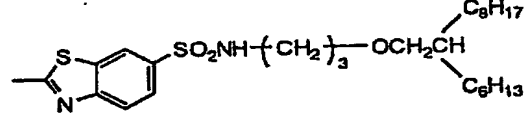
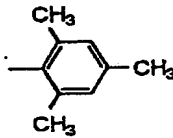
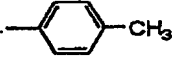
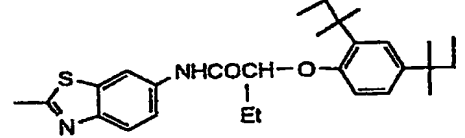
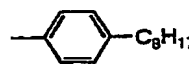
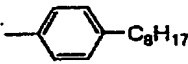
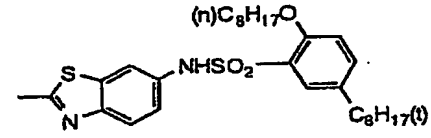
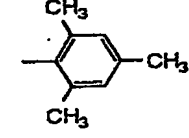
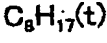
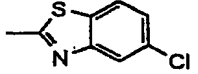
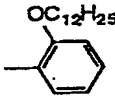
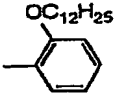


染料	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
a-1			
a-2			
a-3			
a-4			
a-5			

【0054】

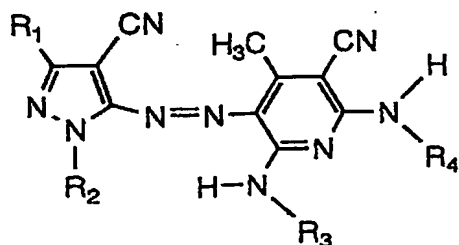


【表 2】

			
染料	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
a-6			
a-7			
a-8			
a-9			
a-10			

【0055】

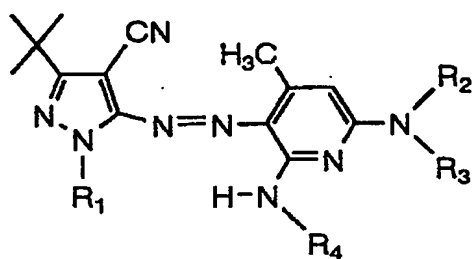
【表 3】



染料	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
a-11				
a-12				
a-13				
a-14				
a-15				
a-16				
a-17				

【0056】

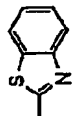

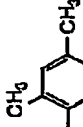
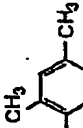
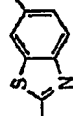

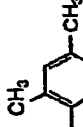
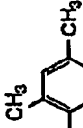
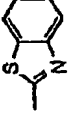
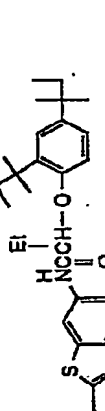
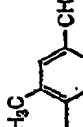
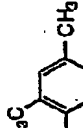
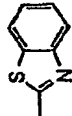
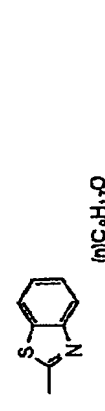
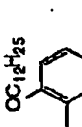
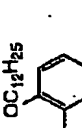
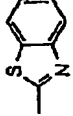
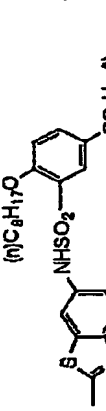
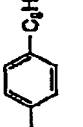

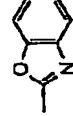

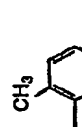
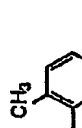
【表4】



染料	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
a-18				
a-19		-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		
a-20		-COCH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (t)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (t)
a-21		-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (t)
a-22		H		
a-23		H		
a-24		H		
a-25				

【0057】

【表 5】

染料	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
a-26				
a-27				
a-28				
a-29				
a-30				
a-31				

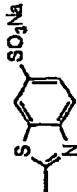
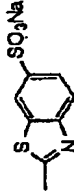
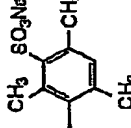
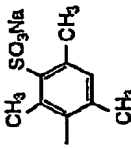
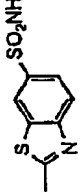
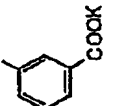
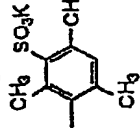
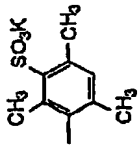
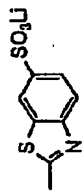
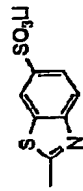
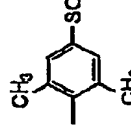
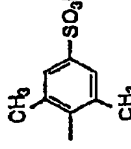
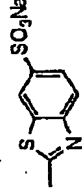
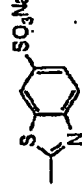
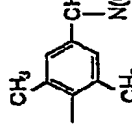
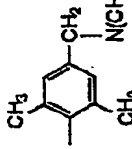

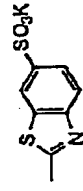
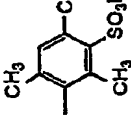
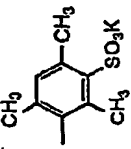
【0058】

【表 6】

染料	R <sub>1</sub>				R <sub>2</sub>				R <sub>3</sub>				R <sub>4</sub>			
a-32																
a-33																
a-34																
a-35																

【0059】

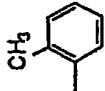

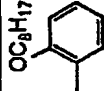
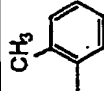

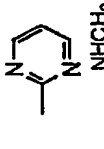


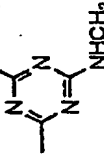
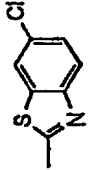
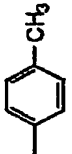


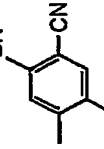
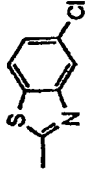
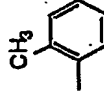

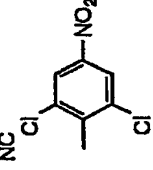

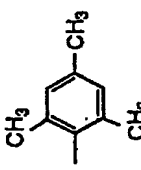
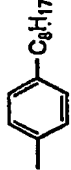

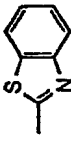
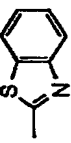
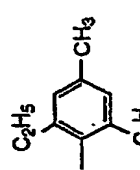
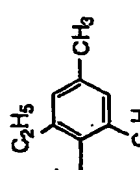
【表 7】

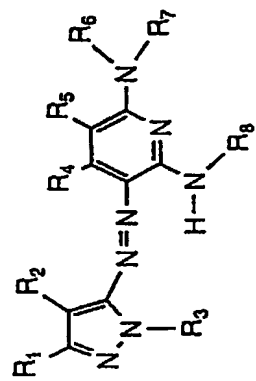
染料	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
a-36				
a-37				
a-38				
a-39				
a-40				

7

【0060】

【表 8】

染料	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
a-41		CN		H	CONH <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		
a-42		Br		COOEt	H		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (t)	COCH <sub>3</sub>
a-43		SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CONH <sub>2</sub>	H			
a-44		CN		H	H			SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
a-45		Br		H	CONH <sub>2</sub>			
a-46		CN		CH <sub>3</sub>	H			



【0061】

【表9】

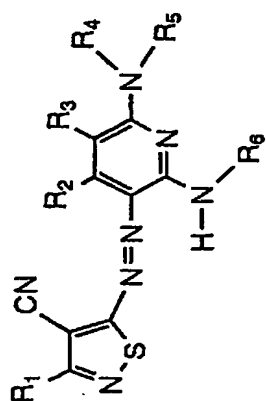
The chemical structure shows a pyrazole ring with a cyano group (CN) at position 5 and a thiazole ring at position 4. The pyrazole ring has substituents R1 at position 3, R2 at position 6, and R3 at position 7. The thiazole ring has a cyano group (CN) at position 2 and a pyrazole ring at position 3. The pyrazole ring has substituents R4 at position 4, R5 at position 5, and R6 at position 6. The thiazole ring has a substituent R8 at position 4.

染料	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
b-1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	H		
b-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	H		
b-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	H		
b-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H		
b-5	CH <sub>3</sub>	H	CN	H		

【0062】





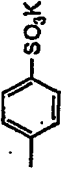
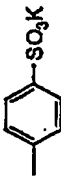
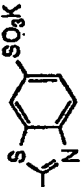
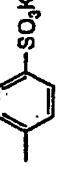
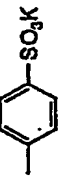
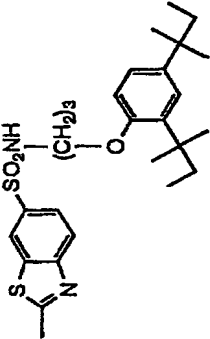
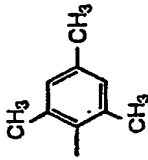
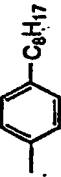

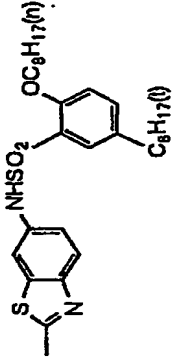
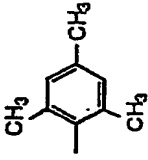
【表 10】



染料	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
b-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H			
b-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H			
b-8	CH <sub>3</sub>	H	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		

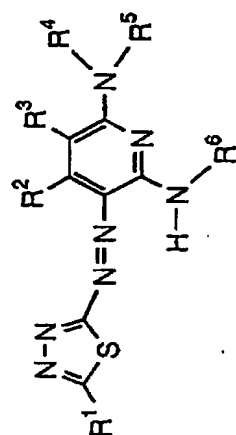
【0063】

【表 1 1】

染料	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
c-1	-SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	H	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (t)	
c-2		H	CONH <sub>2</sub>	H		
c-3	-S-CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> K	CH <sub>3</sub>	H			
c-4	-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H			
c-5		H	H			C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (t)

【0064】

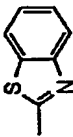

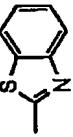
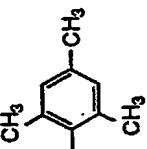
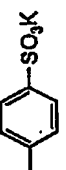
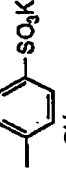
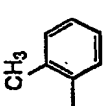
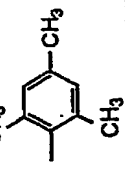
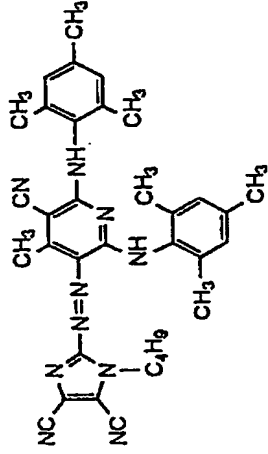
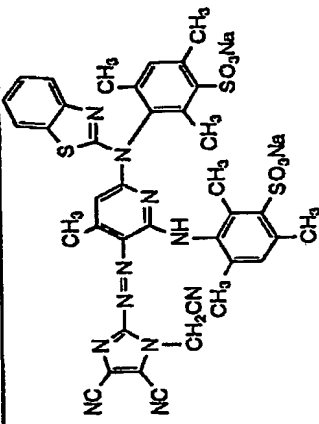
【表 1 2】



染料	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
d-1	Me	CH <sub>3</sub>	CN	H		
d-2	Me	CH <sub>3</sub>	CN	H		
d-3	Me	H	H			
d-4	Ph	CH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	H		
d-5	Ph	CH <sub>3</sub>	H			

【0065】

【表 13】

染料	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
e-1	5-Cl	CH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	H	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (t)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (t)
e-2	5,6-diCl	H	H		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (t)	
e-3	5,6-diCl	CH <sub>3</sub>	H			COCH <sub>3</sub>
e-4	5-CH <sub>3</sub>	H	CN	H		
e-5	5-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		
f-1						
f-2						

【0066】

本発明により製造されるインクジェット記録用インク（本発明のインクともい

う) は、前記アゾ染料の少なくとも1種を、水性媒体中に溶解及び／又は分散してなり、アゾ染料を好ましくは、0.2～20質量%含有し、より好ましくは、0.5～15質量%含有する。

【0067】

本発明のインクには、前記アゾ染料とともにフルカラーの画像を得るため色調を整えるために、他の染料を併用してもよい。併用することが出来る染料の例としては以下を挙げることが出来る。

【0068】

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0069】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの

一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであつてもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであつてもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであつてもよい。

## 【0070】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであつてもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであつてもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであつてもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであつてもよい。

また、ポリアゾ染料などのブラック染料も使用することができる。

## 【0071】

水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等が挙げられる。好ましいものとしては、

C.I. ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

C.I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C.I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163

C.I. ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80

- 、 84、 86、 87、 90、 98、 106、 108、 109、 151、 156、 158、 159、 160、 168、 189、  
192、 193、 194、 199、 200、 201、 202、 203、 207、 211、 213、 214、 218、 225、 22  
9、 236、 237、 244、 248、 249、 251、 252、 264、 270、 280、 288、 289、 291
- C.I. ダイレクトブラック 9、 17、 19、 22、 32、 51、 56、 62、 69、 77、 80、 91、 9  
4、 97、 108、 112、 113、 114、 117、 118、 121、 122、 125、 132、 146、 154、 166、  
168、 173、 199
- C.I. アシッドレッド 35、 42、 52、 57、 62、 80、 82、 111、 114、 118、 119、 127、  
128、 131、 143、 151、 154、 158、 249、 254、 257、 261、 263、 266、 289、 299、 30  
1、 305、 336、 337、 361、 396、 397
- C.I. アシッドバイオレット 5、 34、 43、 47、 48、 90、 103、 126
- C.I. アシッドイエロー 17、 19、 23、 25、 39、 40、 42、 44、 49、 50、 61、 64、 76  
、 79、 110、 127、 135、 143、 151、 159、 169、 174、 190、 195、 196、 197、 199、 2  
18、 219、 222、 227
- C.I. アシッドブルー 9、 25、 40、 41、 62、 72、 76、 78、 80、 82、 92、 106、 112、  
113、 120、 127 : 1、 129、 138、 143、 175、 181、 205、 207、 220、 221、 230、 232  
、 247、 258、 260、 264、 271、 277、 278、 279、 280、 288、 290、 326
- C.I. アシッドブラック 7、 24、 29、 48、 52 : 1、 172
- C.I. リアクティブレッド 3、 13、 17、 19、 21、 22、 23、 24、 29、 35、 37、 40、 41  
、 43、 45、 49、 55
- C.I. リアクティブバイオレット 1、 3、 4、 5、 6、 7、 8、 9、 16、 17、 22、 23、 24  
、 26、 27、 33、 34
- C.I. リアクティブイエロー 2、 3、 13、 14、 15、 17、 18、 23、 24、 25、 26、 27、 2  
9、 35、 37、 41、 42
- C.I. リアクティブブルー 2、 3、 5、 8、 10、 13、 14、 15、 17、 18、 19、 21、 25、 2  
6、 27、 28、 29、 38
- C.I. リアクティブブラック 4、 5、 8、 14、 21、 23、 26、 31、 32、 34
- C.I. ベーシックレッド 12、 13、 14、 15、 18、 22、 23、 24、 25、 27、 29、 35、 36  
、 38、 39、 45、 46
- C.I. ベーシックバイオレット 1、 2、 3、 7、 10、 15、 16、 20、 21、 25、 27、 28、 3

5、37、39、40、48

C.I. ベーシックイエロー1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40

C.I. ベーシックブルー1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71

C.I. ベーシックブラック8、等が挙げられる。

【0072】

また、本発明で使用するアゾ染料を含む色素は実質的に水溶性又は水分散性のものである。具体的には20℃における色素の水への溶解度は5質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上である。

【0073】

更に、本発明のインクには顔料も併用し得る。

本技術に用いられる顔料としては、市販のものその他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編(1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版(1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版(1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger共著によるIndustrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft, 1993年刊)等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 101, 108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 27, 29, 17:1など、黒系顔料のC. I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料のC. I. Pigment White 4, 6, 18, 21などを挙げる事ができる。

【0074】

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタ



ロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料（たとえばC. I. Pigment Blue 60など）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許860475号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16である無金属フタロシアニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンなど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン）が最も好ましい。

## 【 0 0 7 5 】

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184）など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184）、キナクリドン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC. I. Pigment Red 122）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料（好ましい例としてはキサテン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39）、ジオキサジン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 23、同37）、ジケトピロロピロール系顔料（例えばC. I. Pigment Red 254）、ペリレン顔料（例えばC. I. Pigment Violet 29）、アントラキノン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33）、チオインジゴ系（例えばC. I. Pigment Red 38、同88）が好ましく用いられる。

## 【 0 0 7 6 】

黄色顔料としては、アゾ顔料（好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1、3、74、98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12、13、14、16、17、83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93、94、95、128、155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120、151、154、156、180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用したもの）、イソインドリン・イソインドリノン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 1

09, 110, 137, 139など)、キノフタロン顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など)、フラパントロン顔料(例えばC. I. Pigment Yellow 24など)が好ましく用いられる。

## 【 0 0 7 7 】

黒顔料としては、無機顔料(好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネタイト)やアニリンブラックを好ましいものとして挙げる事ができる。

その他、オレンジ顔料(C. I. Pigment Orange 13, 16など)や緑顔料(C. I. Pigment Green 7など)を使用してもよい。

## 【 0 0 7 8 】

本技術に使用できる顔料は、上述の裸の顔料であっても良いし、表面処理を施された顔料でも良い。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど)を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- ① 金属石鹼の性質と応用(幸書房)
- ② 印刷インキ印刷(CMC出版 1984)
- ③ 最新顔料応用技術(CMC出版 1986)
- ④ 米国特許5,554,739号、同5,571,311号
- ⑤ 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

特に、上記④の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記⑤の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

## 【 0 0 7 9 】

本発明においては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることが出来る。分散剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等に記載のものを挙げる事ができる。また、分散剤を

使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本技術に使用できる顔料の粒径は、分散後で $0.01 \sim 10 \mu$ の範囲であることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu$ であることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロン、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986）に記載がある。

#### 【0080】

本発明のインクジェット記録用インクの製造方法は、前記一般式（1）で表される少なくとも1種の染料を、媒体中に溶解及び／又は分散してなるインクジェット記録用インクの製造方法において、少なくとも音波振動を加える工程を有することを特徴とする。

本発明は、インクが記録ヘッドで加えられる圧力によって気泡を発生することを防止するため、記録ヘッドで受けるエネルギーと同等かそれ以上の音波エネルギーを予めインクの製造工程中に加えて気泡を除去しておくものである。

音波振動は、通常、振動数 $20 \text{ kHz}$ 以上、好ましくは $40 \text{ kHz}$ 以上、より好ましくは $50 \text{ kHz}$ の超音波である。また音波振動により液に加えられるエネルギーは、通常、 $2 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、好ましくは $5 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 以上である。また、音波振動の付与時間としては、通常、10分～1時間程度である。

音波振動を加える工程は、染料を媒体に投入以降であれば何時行っても効果を示す。完成後のインクを一旦保存した後に音波振動を加えても効果を示す。しかし、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する際に音波振動を付加することが、気泡除去の効果がより大きく、尚且つ音波振動により色素の媒体への溶解及び／又は分散が促進されるので好ましい。

即ち、上記少なくとも音波振動を加える工程は、染料を媒体中に溶解及び／又

は分散する工程中でもその工程後であってもいずれの場合にも行うことができる。換言すれば、上記少なくとも音波振動を加える工程は、インク調製後に製品となるまでの間に任意に1回以上行うことができる。

本発明においては、媒体中に溶解及び／又は分散する工程は、前記染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程と、残余の媒体を混合する工程とを有することが好ましく、上記少なくともいずれかの工程に音波振動を加えることが好ましく、染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程に少なくとも音波振動を加えることが更に好ましい。

上記残余の溶媒を混合する工程は、単独工程でも複数工程でもよい。

また、本発明によるインク製造に加熱脱気あるいは減圧脱気を併用することは、インク中の気泡除去の効果を上げるので好ましい。加熱脱気工程あるいは減圧脱気工程は、残余の媒体を混合する工程と同時にまたはその後に実施することが好ましい。

音波振動を加える工程における、音波振動発生手段としては、超音波分散機等の公知の装置が挙げられる。

本発明において、媒体としては水もしくは水と水混和性有機溶剤との混合溶剤である水性媒体が好ましい。

#### 【0081】

本発明のインクは、水性媒体中に前記のアゾ染料と界面活性剤を溶解および／または分散させることによって作製することが好ましい。

本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

#### 【0082】

本発明において用いることができる水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール

、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

### 【0083】

本発明のインクを調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、上記超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に超音波照射または攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した高い剪断力を利用した攪拌など、種々の方

式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

## 【 0 0 8 4 】

前記アゾ染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。

例えば、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-*tert*-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸又はホスホンのエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル酸（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2,4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-*p*-ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2,4-ジ-*tert*-アミルフェノールなど）、脂肪族エステル類（例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-*tert*-オクチルアニリンなど）、塩素化パラフィン類（塩素含有量10%~80%のパラフィン類）、トリメシン酸エステル類（例えば、トリメシン酸トリブチル）、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類（例えば、2,4-ジ-*tert*-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-（4-ドデシルオキシフェニルスルホニル）フ

エノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-2-(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられる。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で0.01~3倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で利用できる。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)〕で使用してもよい。

#### 【0085】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び/またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133

号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、油溶性染料に対し、質量比で0.01～3.0倍量、好ましくは0.01～1.0倍量で使用する。

#### 【0086】

本発明では油溶性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

#### 【0087】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、界面活性剤、湿潤剤



、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。なお、本発明に用いるアゾ染料が水溶性で、添加剤が油溶性の場合にも前記乳化法を適用し得る。

#### 【 0 0 8 8 】

乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

#### 【 0 0 8 9 】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタク

リル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

## 【0090】

乳化分散により油溶性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒径で好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\sim 100\text{ nm}$ である。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417～418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。例えば、インク中の粒子濃度が0.1～1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒径測定機（例えば、マイクロトラックUPA（日機装（株）製））で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学（室井 宗一著 高分子刊行会）」の119ページに記載がある。

## 【0091】

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時

にインク 1  $\mu$ l 中で 5  $\mu$ m 以上の粒子を 10 個以下、1  $\mu$ m 以上の粒子を 1000 個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

#### 【0092】

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー (A. P. V GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー (株式会社スギノマシン) 等がある。

また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE2000 (BEE INTERNATIONAL LTD.) があげられる。

#### 【0093】

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は50MPa以上であり、好ましくは60MPa以上、更に好ましくは180MPa以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ま

しい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【 0 0 9 4 】

なお、インクジェット用インクの調製方法については、特開平 5 - 1 4 8 4 3 6 号、同 5 - 2 9 5 3 1 2 号、同 7 - 9 7 5 4 1 号、同 7 - 8 2 5 1 5 号、同 7 - 1 1 8 5 8 4 号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【 0 0 9 5 】

本発明で得られたインクジェット記録用インクには、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

【 0 0 9 6 】

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアル

コール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

## 【0097】

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

## 【0098】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

## 【0099】

本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、

アルコキシアニリン類、複素環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

#### 【0100】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

#### 【0101】

本発明に使用されるpH調整剤はpH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事ができ、25℃でのインクのpHが8～11に調整されていることが好ましい。pHが8未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

前記有機塩基としてはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸

化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニウムなどが挙げられる。また、前記有機酸としては酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

## 【 0 1 0 2 】

本発明に用いられるインクの粘度は  $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下が好ましい。更に  $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下に調整することがより好ましいので、粘度を調整する目的で、粘度調整剤が使用されることがある。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調整技術」（技術情報協会、1999年）第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ（98増補）－材料の開発動向・展望調査－」（シーエムシー、1997年）162～174頁に記載されている。

## 【 0 1 0 3 】

また本発明では分散剤、分散安定剤として前述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

## 【 0 1 0 4 】

本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録以外の用途に使用することもできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料および屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

## 【 0 1 0 5 】

ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、交通機関（自動車、バス、電車など）の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

## 【 0 1 0 6 】

室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、照明器具の部材、家具の部材、床や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

## 【 0 1 0 7 】

屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物（置物や人形など）、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像ののみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

## 【 0 1 0 8 】

以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布（不織布も含む）、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、もしくは反応性基を導入した反応性染料の形で色素を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

## 【 0 1 0 9 】

本発明のインクは公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平 8 - 1 6 9 1 7 2 号公報、同 8 - 2 7 6 9 3 号公報、同 2 - 2 7 6 6 7 0 号公報、同 7 - 2 7 6 7 8 9 号公報、同 9 - 3 2 3 4 7 5 号公報、特開昭 6 2 - 2 3 8 7 8 3 号公報、特開平 1 0 - 1 5 3 9 8 9 号公報、同 1 0 - 2 1 7 4 7 3 号公報、同 1 0 - 2 3 5 9 9 5 号公報、同 1 0 - 3 3 7 9 4 7 号公報、同 1 0 - 2 1 7 5 9 7 号公報、同 1 0 - 3 3 7 9 4 7 号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成するのに用いることができる。

## 【 0 1 1 0 】

以下に本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は L B K P、N B K P 等の化学パルプ、G P、P G W、R M P、T M P、C



TMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。支持体としては、これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10～250  $\mu\text{m}$ 、坪量は10～250  $\text{g}/\text{m}^2$ が望ましい。

支持体にそのまま受像層及びバックコート層を設けて本発明のインクを受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）やポリエチレンテレフタレートでラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

#### 【0111】

支持体上に設けられる受像層には、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、受像層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法（気相法）によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能である。

#### 【0112】

上記顔料を受像層に含有する記録紙としては、具体的には、特開平10-81064号、同10-119423、同10-157277、同10-217601、同11-348409、特開2001-138621、同2000-43401、同2000-211235、同2000-309157、同2001-96897、同2001-138627、特開平11-91242、同8-2087、同8-2090、同8-2091、同8-2093、同8-174992、同11-192777、特開2001-301314などに開示されたものを用いることができる。

## 【0113】

受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

## 【0114】

受像層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、耐ガス性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

## 【0115】

受像層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-1

22942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

## 【0116】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

## 【0117】

耐光性向上剤、耐ガス性向上剤としては、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル化合物、チオ尿素化合物、チオシアン酸化合物、アミン化合物、ヒンダードアミン化合物、TEMPO化合物、ヒドラジン化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、ビニル基含有化合物、エステル化合物、アミド化合物、エーテル化合物、アルコール化合物、スルフィン酸化合物、糖類、水溶性還元性化合物、有機酸、無機酸、ヒドロキシ基含有有機酸、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、ヘテロ環化合物、水溶性金属塩、有機金属化合物、金属錯体等があげられる。

これらの具体的な化合物例としては、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特開2000-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特公平4-34512号、特開平11-170686号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2000-94829号、特表平8-512258号、特開平11-321090号等に記載のものがあげられる。

## 【0118】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

## 【0119】

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁、特開平9-263036号、特開平10-119423号、特開2001-310547号に記載されている材料などを用いることが出来る。

## 【0120】

その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

## 【0121】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラ

スチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

#### 【0122】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

#### 【0123】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

#### 【0124】

本発明のインクに適用されるインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用

いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0125】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0126】

(実施例1)

(インク液の調製)

マゼンタ染料 [a-36] 10.2 g に脱イオン水 100 cc を加え、超音波洗浄器 (BRANSON 製 2510 J-DTH 型、42 kHz 125W) を用いて音波振動を加えながら染料を 10 分攪拌溶解した (第1工程)。この染料溶液に下記の成分を加え、さらに脱イオン水を加えて 1 リッターとした後、30～40℃ で加熱しながら 1 時間攪拌混合した (第2工程)。その後、平均孔径 0.25 μm のマイクロフィルターで減圧濾過しライトマゼンタ用インク液を調製した。

【0127】

トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130.0 g
グリセリン	130.0 g
ジエチレングリコール	150.0 g
トリエタノールアミン	7.0 g
尿素	37.0 g
PROXEL XL2 [ゼネカ社]	5.0 g
ベンゾトリアゾール	0.07 g
界面活性剤	6.0 g

(ポリエチレングリコール (平均エチレンオキシド繰り返し数 10) の片末端 2-ブチルオクタン酸エステル)

【0128】

マゼンタ色素 [a-36] 30.8 g に脱イオン水 300 cc を加え、上記超音波洗浄器を用いて音波振動を加えながら染料を 10 分攪拌溶解した。この染料

溶液に下記の成分を加え、さらに脱イオン水を加えて1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌混合した。その後、平均孔径0.25 $\mu$ mのマイクロフィルターで減圧濾過しマゼンタ用インク液を調整した。

## 【0129】

トリエチレングリコールモノブチルエーテル	140.0g
グリセリン	160.0g
ジエチレングリコール	110.0g
トリエタノールアミン	7.0g
尿素	46.0g
PROXEL XL2 [ゼネカ社]	4.5g
ベンゾトリアゾール	0.08g
界面活性剤	12.0g

(ポリエチレングリコール(平均エチレンオキシド繰り返し数10)の片末端2-ブチルオクタン酸エステル)

## 【0130】

## (実施例2)

マゼンタ染料に脱イオン水を加え、1時間攪拌溶解する際に音波振動を加えず、染料水溶液に残余の成分を加えて30～40℃で加熱しながら30分間攪拌混合する際に超音波洗浄器を用いて音波振動を加えた以外は、すべて実施例1と同様にしてライトマゼンタ用インク液、マゼンタ用インク液を調製した。

## 【0131】

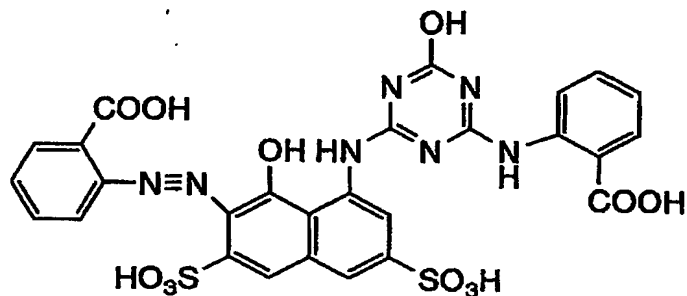
## (比較例1)

マゼンタ染料として(B-1)、ライトマゼンタ染料として(B-2)を使用した以外は、すべて実施例1と同様にして、ライトマゼンタ用インク液、マゼンタ用インク液を調製した。

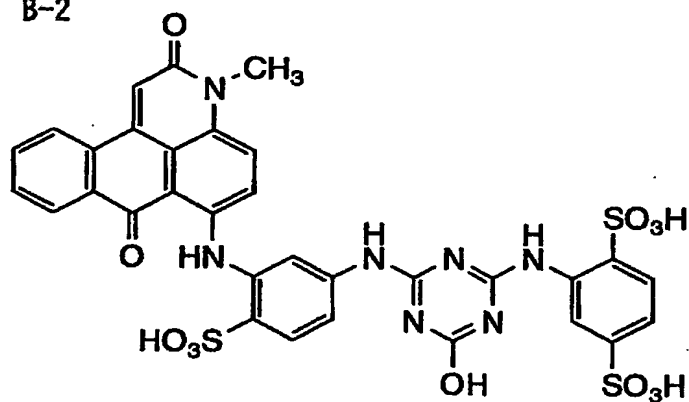
## 【0132】

【化 6】

B-1



B-2



【0133】

(比較例 2)

インク液を調製する際に音波振動を一切加えなかった以外は、すべて実施例 1 と同様にして、ライトマゼンタ用インク液、マゼンタ用インク液を調製した。

【0134】

(実施例 3)

比較例 2 と同様にしてインク液を調液した後、インク液に超音波洗浄器を用いて音波振動を 1 時間加えて、ライトマゼンタ用インク液、マゼンタ用インク液を調製した。

【0135】

(インクジェット記録)

上記にて製造したライトマゼンタ用インク、マゼンタ用インクを、インクジェ



ットプリンターPM920C（セイコーエプソン株式会社製）のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム株式会社製のインクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、下記の評価を行った。その結果を表14に示す。

## 【0136】

（1）吐出安定性については、カートリッジをプリンターにセットしノズルからのインクの連続吐出試験を行い、吐出安定性を評価した。

○：安定。

△：やや不安定。

×：不安定。

## 【0137】

（2）画像保存性については、マゼンタのベタ画像印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

光堅牢性は印字直後の画像濃度 $C_i$ を反射濃度計（X-Rite 310TR）にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光（8万5千ルクス）を6日照射した後、再び画像濃度 $C_f$ を測定し染料残存率（ $100 \times C_f / C_i$ ）を求め評価を行った。染料残像率について反射濃度が1，1.5，2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、2点が80%未満の場合をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとした。

熱堅牢性については、80℃、70%RHの条件下に5日間に試料を保存する前後での濃度を、反射濃度計（X-Rite 310TR）にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1，1.5，2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

耐オゾン性については、外気を取り入れ80℃に加熱した条件下に7日間試料を保存する前後での濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1，1.5，2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

【 0 1 3 8 】

【表 1 4】

表 1 4

インク	染料	音波振動	吐出安定性	光堅牢性	熱堅牢性	耐オゾン性
実施例 1	(a-36)	第1工程で加える。	○	A	A	A
実施例 2	(a-36)	第2工程で加える。	○	A	A	A
比較例 1	(B-1)、 (B-2)	第1工程で加える。	○	C	A	C
比較例 2	(a-36)	音波振動を加えない。	×	A	A	A
実施例 3	(a-36)	インク調液後に加える。	△	A	A	A

【 0 1 3 9 】

本発明により得られたインクを用いた場合、優れた吐出安定性を得られることが分かり、堅牢性についても優れた性能を示すことが分かる。

また、本発明のインクは、比較例 1 と同等の色相が得られた。

また、実施例においてマゼンタ染料 (a-36) に代えて一般式 (1) で表される他の水溶染料を用いて調製した本発明のインクも、実施例と同様の耐候性、吐出安定性及び色相の効果が得られた。

尚、受像紙を E P S O N 社製 P M 写真用紙、キャノン社製 P R 1 0 1 に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られた。

【 0 1 4 0 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、取り扱い性・臭気・安全性等の点から有利な水性インクにおいて、吐出安定性が高く、色相も良好で、耐候性や耐水性にも優れ、細線の滲みのない記録画像を得ることができるインクジェット記録用インクセットを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】吐出安定性が高く、色相が確保され、かつ耐候性に優れ、画質面での欠点がないインクジェット記録用インクを提供することができる製造方法を提供すること。

【解決手段】特定構造の少なくとも1種のアゾ染料を、媒体中に溶解及び／又は分散してなるインクジェット記録用インクの製造方法において、少なくとも音波振動を加える工程を有することを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社